

Long life molten carbonate fuel cell cathode with high electrolyte resistance

Patent Number: DE19812512
Publication date: 1999-09-23
Inventor(s): BEDNARZ MARC (DE); NOKE FRANK (DE)
Applicant(s): MOTOREN TURBINEN UNION (DE)
Requested Patent: ☐ DE19812512
Application Number: DE19981012512 19980321
Priority Number(s): DE19981012512 19980321
IPC Classification: H01M4/86; H01M8/14
EC Classification: H01M4/86B6
Equivalents:

Abstract

A molten carbonate fuel cell cathode comprises a porous electrically conductive support and an applied catalytically active layer (2b), both of which are resistant to the electrolyte. A cathode for a molten carbonate fuel cell comprises (a) a support structure of a porous electrically conductive material which has little or no solubility in the electrolyte and/or the ions of which are not reducible by hydrogen present in the electrolyte; and (b) an applied layer (2b) of a catalytically active material which is resistant to the electrolyte. An independent claim is also included for a molten carbonate fuel cell equipped with the above cathode. Preferred Features: The support structure consists of aluminum-doped zinc oxide and the catalytically active layer consists of lithium ferrite, lithium cobaltite, copper oxide or lithium manganite.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 198 12 512 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/86
H 01 M 8/14

②① Aktenzeichen: 198 12 512.7
②② Anmeldetag: 21. 3. 98
④③ Offenlegungstag: 23. 9. 99

DE 198 12 512 A 1

⑦① **Anmelder:**

MTU Motoren- und Turbinen-Union
Friedrichshafen GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

⑦② **Erfinder:**

Bednarz, Marc, 82057 Icking, DE; Noke, Frank,
82008 Unterhaching, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

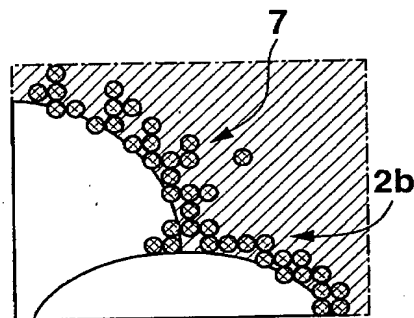
DE 43 03 136 C1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Kathode für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle**

⑤⑦ Es wird eine Kathode für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle beschrieben, welche eine Anode (1), eine Kathode (2) und eine zwischen Anode (1) und Kathode (2) angeordnete Elektrolytmatrix (3) aufweist. Erfindungsgemäß verfügt die Kathode (2) über eine Trägerstruktur (2a) aus einem porösen, elektrisch leitfähigen Material, das im Elektrolyten der Matrix (3) nicht oder nur wenig löslich ist und/oder dessen Ionen im Elektrolyten der Matrix (3) nicht von dort vorhandenem Wasserstoff reduziert werden, und über eine auf die Trägerstruktur (2a) aufgebrachte Schicht (2b) aus einem katalytisch aktiven Material, das gegen den Elektrolyten der Matrix (3) widerstandsfähig ist. Vorzugsweise besteht die Trägerstruktur (2a) aus aluminiumdotiertem Zinkoxid. Die katalytisch aktive Schicht (2b) besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren der Materialien aus der Gruppe enthaltend Lithiumferrit, Lithiumcobaltit, Kupferoxid, Lithiummanganit. Durch die erfindungsgemäße Kathode wird das Auftreten eines inneren Kurzschlusses in der Brennstoffzelle aufgrund von Abscheidung von aus der Kathode (2) herausgelöstem metallischem Material in der Elektrolytmatrix (3) zuverlässig verhindert.



DE 198 12 512 A 1

Die Erfindung betrifft eine Kathode für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, welche eine Anode, eine Kathode und eine zwischen Anode und Kathode angeordnete Elektrolytmatrix aufweist, wie im Oberbegriff des Anspruchs 1 vorausgesetzt. Weiterhin betrifft die Erfindung eine derartige Schmelzkarbonatbrennstoffzelle selbst.

Bei Schmelzkarbonatbrennstoffzellen ist eine Elektrolytmatrix, die durch einen in einem feinporigen Matrixmaterial fixierten Schmelzelektrolyten gebildet ist, zwischen einer Anode und einer Kathode angeordnet. Die Anode besteht herkömmlicherweise aus porösem Nickel. Die Kathode besteht herkömmlicherweise aus porösem lithiiertem Nickeloxid, welches unter der Wirkung des Schmelzelektrolyten löslich ist und allmählich in die Elektrolytmatrix gelangt. In dieser werden die Nickelionen des Nickeloxids durch Wasserstoff, welcher in dem Brenngas enthalten ist und von der Anodenseite zur Mitte der Elektrolytmatrix hin diffundiert, chemisch reduziert und damit in metallisches Nickel umgewandelt. Das metallische Nickel bildet in der Elektrolytmatrix Nickelkörner, welche, wenn deren Anzahl und Größe ausreichend angewachsen ist, zu einem direkten elektrischen Kontakt zwischen den Nickelkörnern und zwischen Anode und Kathode führen können, so daß es zu einem Kurzschluß der Zelle kommt.

Bei den Schmelzkarbonatbrennstoffzellen nach dem Stand der Technik kann es bereits nach 16 000 bis 20 000 Betriebsstunden zu einem solchen inneren Kurzschluß aufgrund von Einlagerung von metallischem Nickel in der Elektrolytmatrix und damit zu einem vorzeitigen Ausfall kommen.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kathode für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle anzugeben, welche gegen die schädliche Einwirkung des Elektrolytmaterials besser geschützt ist und der Brennstoffzelle eine längere Lebensdauer verleiht. Weiterhin soll durch die Erfindung eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit verlängerter Lebensdauer geschaffen werden.

Die Aufgabe wird durch eine Kathode für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst.

Es wird eine Kathode für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, welche eine Anode, eine Kathode und eine zwischen Anode und Kathode angeordnete Elektrolytmatrix aufweist, geschaffen. Erfindungsgemäß verfügt die Kathode über eine Trägerstruktur aus einem porösen, elektrisch leitfähigen Material, das im Elektrolyten der Matrix nicht oder nur wenig löslich ist und/oder dessen Ionen im Elektrolyten der Matrix nicht von dort vorhandenem Wasserstoff reduziert werden, und über eine auf die Trägerstruktur aufgebrachte Schicht aus einem katalytisch aktiven, gegen den Elektrolyten der Matrix widerstandsfähigen Material.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Kathode besteht darin, daß das Material der Trägerstruktur keine hohe katalytische Aktivität aufzuweisen braucht, so daß eine größere Anzahl von Materialien zur Verfügung steht, welche Beständigkeit gegenüber dem Elektrolyten und gute elektrische Leitfähigkeit bei vertretbaren Kosten aufweisen. Andererseits kann für die katalytisch aktive Schicht ein Material gewählt werden, welches eine geringere elektrische Leitfähigkeit aufweist, jedoch gegen den Elektrolyten der Matrix widerstandsfähig ist.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß die Trägerstruktur den Körper der Kathode bildet, auf welchen die katalytisch aktive Schicht aufgebracht ist.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform ist es vorge-

sehen, daß die Trägerstruktur aus aluminiumdotiertem Zinkoxid besteht. Ein Vorteil der Verwendung von Zinkoxid als Trägermaterial besteht in seiner hohen Dotierbarkeit und seiner hohen thermodynamischen Stabilität unter Anoden- und Kathodenbedingungen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Ionen des Zinkoxids trotz ihrer Löslichkeit im Elektrolyten in der Elektrolytmatrix und trotz des dort vorhandenen Wasserstoffs nicht zu metallischem Zink reduziert werden, so daß nach Erreichen der Gleichgewichtslöslichkeit kein weiteres Nachlösen aus der Kathode mehr erfolgt und somit die Gefahr eines Zellkurzschlusses durch metallisches Zink nicht besteht.

Vorzugsweise wird die katalytisch aktive Schicht so ausgebildet, daß sie eine große spezifische Oberfläche aufweist.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht die katalytisch aktive Schicht aus einem der Materialien aus der Gruppe von Lithiumferrit, Lithiumcobaltit, Kupferoxid und Lithiummanganit. Der Vorteil dieser Materialien besteht in ihrer hohen katalytischen Aktivität bei gleichzeitig hoher Beständigkeit gegenüber dem Schmelzelektrolyten.

Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel kann die katalytisch aktive Schicht aus mehreren der Materialien aus der Gruppe enthaltend Lithiumferrit, Lithiumcobaltit, Kupferoxid, Lithiummanganit hergestellt sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die katalytisch aktive Schicht eine geringere Porengröße als die Porengröße der Trägerstruktur auf.

Vorteilhafterweise liegt die Porengröße der Trägerstruktur im Bereich von 1 bis 100 µm, vorzugsweise zwischen 1 bis 10 µm.

Die Porengröße der katalytisch aktiven Schicht liegt vorteilhafterweise im Bereich von 10 bis 500 nm, vorzugsweise zwischen 10 bis 100 nm.

Von besonderem Vorteil ist es, die katalytisch aktive Schicht mit einer Dicke von zwischen 10 und 500 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 100 nm auszubilden.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle geschaffen, welche eine Anode, eine Kathode und eine zwischen Anode und Kathode angeordnete Elektrolytmatrix aufweist, wobei die Kathode gemäß einer der vorgenannten Ausführungsformen ausgebildet ist.

Im folgenden wird ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert. Darin zeigen:

Fig. 1 eine perspektivische Explosionsansicht einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit einer erfindungsgemäß ausgebildeten Kathode;

Fig. 2a eine mikroskopisch vergrößerte Schnittdarstellung, welche die Trägerstruktur der Kathode gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung zeigt; und

Fig. 2b einen nochmals vergrößerten Ausschnitt aus **Fig. 2a**, welche die Ausbildung einer katalytisch aktiven Schicht an der Oberfläche der Trägerstruktur der Kathode des gezeigten Ausführungsbeispiels darstellt.

Bei der in **Fig. 1** in perspektivischer Darstellung gezeigten Brennstoffzelle ist eine Elektrolytmatrix **3** zwischen einer Anode **1** und einer Kathode **2** angeordnet, zwischen welchen die Brennstoffzellenreaktion abläuft. Die Elektrolytmatrix **3** besteht aus einem in einem porösen Matrixmaterial fixierten Schmelzkarbonatelektrolyten, typischerweise aus einer eutektischen Mischung aus Lithium- und Kaliumkarbonat oder Lithium- und Natriumkarbonat oder Lithium-, Kalium- und Natriumkarbonat. Die Anode **1** besteht typischerweise aus porösem Nickel. An der Anode **1** und an der Kathode **2** sind jeweils Bipolarplatten **4, 5** angeordnet, deren Aufgabe darin besteht, die durch die Anode **1** bzw. die Kathode **2** gebildeten Elektroden elektrisch zu kontaktieren und Anode und Kathode zweier benachbarter Brennstoffzel-

len gastechnisch voneinander zu trennen und Strömungsquerschnitte für ein an der Anode 1 vorbeizuführendes Brenngas B und ein an der Kathode 2 vorbeizuführendes Kathodengas K zu schaffen. Insoweit handelt es sich um den typischen Aufbau einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, wie sie an sich bekannt ist.

Die Kathode besteht erfindungsgemäß allgemein aus einer porösen, elektrisch leitfähigen Trägerstruktur und einer zumindest auf der später beim Betrieb der Brennstoffzelle der Elektrolytmatrix zugewandten Seite oder zumindest in einem der Elektromatrix nahen Bereich der Trägerstruktur aufgetragenen katalytisch aktiven Schicht. Das Material der Trägerstruktur ist im Elektrolyten der Matrix nicht oder nur wenig löslich und/oder seine Ionen werden im Elektrolyten der Matrix nicht von dort vorhandenem Wasserstoff reduziert. Das Material der katalytisch aktiven Schicht weist als solches eine hohe katalytische Aktivität auf und ist gegen den Schmelzelektrolyten der Matrix widerstandsfähig.

Bezugnehmend auf die Fig. 2a und 2b soll nun der Aufbau der Kathode 2 gemäß einem derzeit bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung näher beschrieben werden.

Bezugnehmend auf Fig. 2a ist eine Trägerstruktur 2a aus aluminiumdotiertem Zinkoxid hergestellt, wobei diese Trägerstruktur 2a den Körper der Kathode 2 bildet. Die Trägerstruktur 2a besteht mikroskopisch gesehen aus Körnern 6 aus aluminiumdotiertem Zinkoxid, welches elektrisch leitend ist. Durch die Körnigkeit der Trägerstruktur 2a wird dem Körper der Kathode 2 eine hohe Porosität für den intrazellularen Gasaustausch verliehen. Die Porengröße der Trägerstruktur 2a liegt im Bereich von 1 bis 100 µm, vorzugsweise zwischen 1 bis 10 µm.

Wie aus Fig. 2b ersichtlich ist, befindet sich an der Oberfläche der die Trägerstruktur 2a bildenden Körner 6 aus aluminiumdotiertem Zinkoxid eine Schicht 2b, welche aus Partikeln 7 eines katalytisch aktiven Materials gebildet ist. Die katalytisch aktive Schicht 2b weist eine Porosität im Nanometerbereich auf und besitzt somit eine große spezifische Oberfläche. Die Porengröße der katalytisch aktiven Schicht 2b liegt im Bereich von 10 bis 500 nm, vorzugsweise zwischen 10 bis 100 nm. Die Dicke der katalytisch aktiven Schicht 2b beträgt zwischen 10 und 500 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 100 nm. Allgemein gilt, daß die katalytisch aktive Schicht 2b aus Partikeln 7 besteht, welche wesentlich kleiner als die Körner 6 der Trägerstruktur 2a sind, und daß die katalytisch aktive Schicht 2b eine geringere Porengröße als die Porengröße der Trägerstruktur 2a aufweist.

Das Material der katalytisch aktiven Schicht 2b ist eines aus der Gruppe enthaltend Lithiumferrit, Lithiumcobaltit, Kupferoxid und Lithiummanganit. Diese Materialien weisen eine hohe katalytische Aktivität auf und sind gegenüber dem Schmelzelektrolyten der Elektrolytmatrix 3 widerstandsfähig.

Alternativ können auch mehrere Materialien aus der Gruppe enthaltend Lithiumferrit, Lithiumcobaltit, Kupferoxid, Lithiummanganit als Material für die katalytisch aktive Schicht 2b kombiniert werden.

Zwar wird auch Zinkoxid wie das bei bekannten Kathoden für Schmelzkarbonatbrennstoffzellen verwendete Nickeloxid durch den Schmelzelektrolyten der Elektrolytmatrix 3 gelöst, wobei die Löslichkeit des Zinkoxids im wesentlichen der des Nickeloxids entspricht, jedoch werden im Gegensatz zu Nickelionen die Zinkionen durch den im Brenngas B enthaltenen und von der Anodenseite her durch die Elektrolytmatrix diffundierenden Wasserstoff nicht zum Metall reduziert. Somit tritt nach Erreichen der Gleichgewichtslöslichkeit kein weiteres Nachlösen von Zinkoxid in das Material der Elektrolytmatrix mehr auf. Damit besteht nicht die Gefahr eines inneren Zellkurzschlusses durch aus

der Kathode 2 ausgelöste und in der Elektrolytmatrix reduzierte Metallionen.

Patentansprüche

1. Kathode für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, welche eine Anode (1), eine Kathode (2) und eine zwischen Anode (1) und Kathode (2) angeordnete Elektrolytmatrix (3) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kathode (2) eine Trägerstruktur (2a) aus einem porösen, elektrisch leitfähigen Material, das in den Elektrolyten der Matrix (3) nicht oder nur wenig löslich ist und/oder dessen Ionen im Elektrolyten der Matrix (3) nicht von dort vorhandenem Wasserstoff reduziert werden, und eine auf die Trägerstruktur (2a) aufgetragene Schicht (2b) aus einem katalytisch aktiven, gegen den Elektrolyten der Matrix (3) widerstandsfähigen Material aufweist.
2. Kathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerstruktur (2a) den Körper der Kathode (2) bildet, auf welchen die elektrolytisch aktive Schicht (2b) aufgebracht ist.
3. Kathode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerstruktur (2a) aus aluminiumdotiertem Zinkoxid besteht.
4. Kathode nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Schicht (2b) eine große spezifische Oberfläche aufweist.
5. Kathode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Schicht (2b) aus einem der Materialien aus der Gruppe enthaltend Lithiumferrit, Lithiumcobaltit, Kupferoxid, Lithiummanganit besteht.
6. Kathode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Schicht (2b) aus mehreren der Materialien aus der Gruppe enthaltend Lithiumferrit, Lithiumcobaltit, Kupferoxid, Lithiummanganit besteht.
7. Kathode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Schicht (2b) eine geringere Porengröße als die Porengröße der Trägerstruktur (2a) aufweist.
8. Kathode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße der Trägerstruktur (2a) im Bereich von bis 100 µm, vorzugsweise zwischen 1 bis 10 µm liegt.
9. Kathode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße der katalytisch aktiven Schicht (2b) im Bereich von 10 bis 500 nm, vorzugsweise zwischen 10 bis 100 nm liegt.
10. Kathode nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Schicht (2b) eine Dicke von zwischen 10 und 500 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 100 nm aufweist.
11. Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, welche eine Anode (1), eine Kathode (2) und eine zwischen Anode (1) und Kathode (2) angeordnete Elektrolytmatrix (3) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kathode (2) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 ausgebildet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

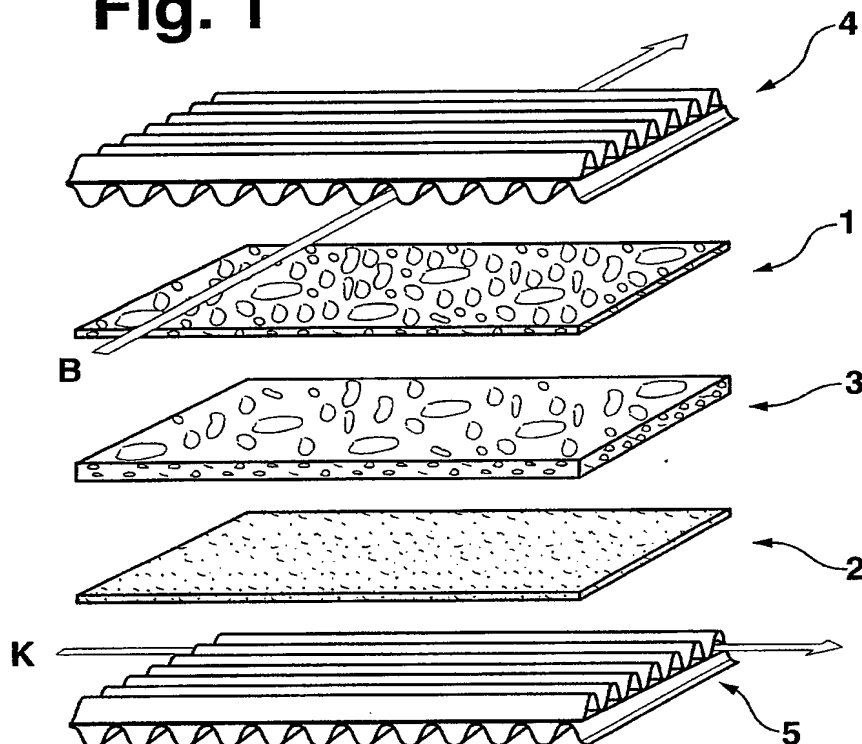


Fig. 2a

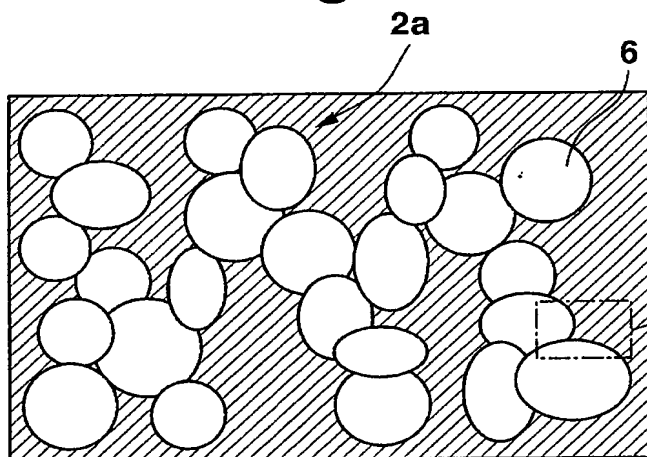


Fig. 2b

